

NANOESTRUCTURAS DE CARBONO CON DIFERENTES GRUPOS FUNCIONALES

Oxana Vasilievna Kharissova
UANL-FCFM

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

Resumen:

El carbono es uno de los elementos más interesantes en la Tabla Periódica. Algunas de sus formas alotrópicas se conocen desde hace miles de años (diamante 3D y grafito 2D) y otras fueron descubiertas de entre 10 y 20 años atrás (fullerenos 0D y nanotubos 1D). Su nueva forma alotrópica, el grafeno 2D, fue descubierta en Inglaterra por Geim & Novoselov en 2004 y actualmente es una estrella supernova en el horizonte de la ciencia de materiales y de la física de materia condensada. El grafeno representa una nueva clase de materiales con espesor de solo un átomo. En el presente artículo, daremos una explicación de estas estructuras.

Palabras claves:

grafeno, funcionalización

Introducción

Cuando la nanotecnología comenzó a desarrollarse intensamente como un área independientemente en la frontera de la física, química, ciencias de los materiales, biología, medicina y otras campos de la ciencia desde hace dos décadas, tales términos como **nanopartícula**, **nanopolvo**, **nanotubo**, **nanoplato**, **nanofibra** se hicieron muy comunes. Por ejemplo, al hacer una búsqueda sencilla con el uso de *SciFinder* o *Scopus* resultan miles de artículos con palabras clave tales como **nanotubo** o **nanopartícula**.

Ya tenemos una clasificación de las nanopartículas, la cual está basada en dimensionalidad y se aplica para nanopartículas a base de carbono (**Tabla 1**).

Tabla 1. Nanoestructuras clásicas a base de carbono

Nombre	Dimensión
Nanotubo	1D
Fullerenos	0D
Grafeno	2D
Nanodiamantes	3D

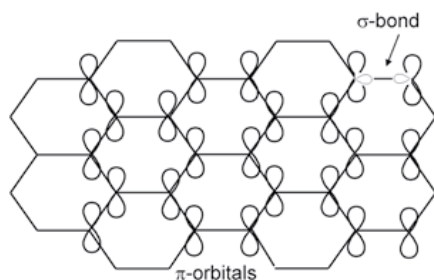


Figura 1. Estructura de grafeno

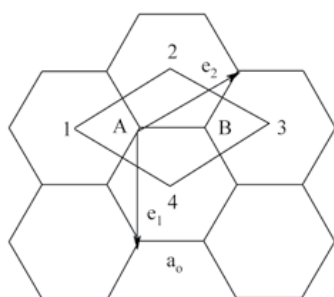


Figura 2. Celda hexagonal del grafeno. e_1 y e_2 son vectores de translación; el rombo 1234 es celda elemental

Grafeno

El grafeno [1] representa una nueva clase de materiales con espesor de solo un átomo. Su estructura corresponde a una capa de átomos de carbono [2] como en grafito, conectados en una rejilla hexagonal tridimensional; o sea, un plano que consiste de celdas hexagonales (**Figura 1**). La distancia entre los átomos más cercanos de carbono a_0 es 0,142 nm (**Figura 2**). El grafeno ideal consiste exclusivamente de celdas hexagonales; si hay celdas penta- o heptagonales, aparecen varios tipos de defectos.

También, se conocen varios derivados de grafeno: $C_{62}H_{20}$; el grafeno con uno o dos ad-átomos de carbono $C_{63}H_{20}$ y $C_{64}H_{20}$, así como el grafeno con el grupo funcional CO_3 y hexa-peri-hexabenzocoroneno (HBC, “super-benceno”, **Figura 3a**). El último contiene 42 átomos de carbono; existen además sus derivados con grupos funcionales (**Figura 3b,c**) y oligómeros (**Figura 4**).

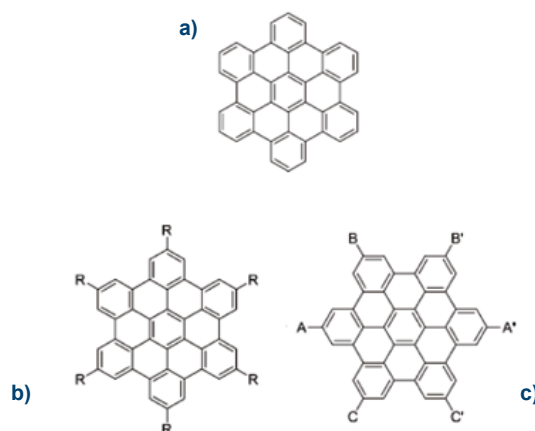


Figura 3. a) Hexa-*peri*-hexabenzocoroneno, **b** y **c** – sus derivados simétricos y asimétricos, respectivamente

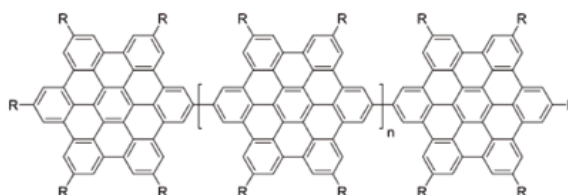


Figura 4. HBC oligómeros

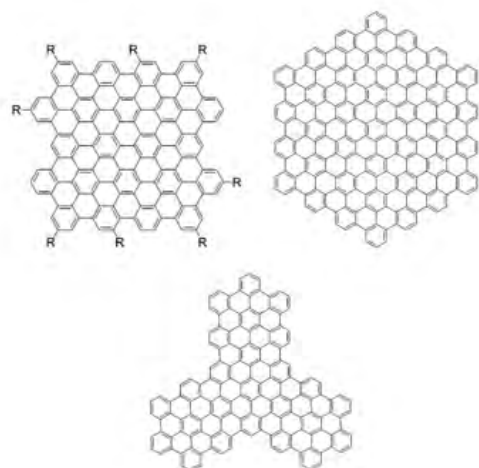


Figura 5. Grafenos grandes

Fue reportada también una serie de grafenos grandes con 90, 96, 132, 150 y 222 átomos de carbono (Figura 5).

El método principal de la obtención de grafeno es la **exfoliación mecánica** de capas de grafito que permite recibir, a final de cuentas, muestras de alta calidad en un soporte de SiO_2 . Otras técnicas incluyen *CVD/pyrólisis* como un método simple, económico y reproducible, tratamiento ultrasónico del grafito en benceno y los métodos químicos. Los últimos consisten, por ejemplo, del tratamiento de grafito con una mezcla de HCl y H_2SO_4 , formando los grupos carboxílicos en las puntas de capas (Figura 6) que posteriormente se transforman a cloruros bajo la acción de SOCl_2 y capas de grafeno por la acción de octadecilamina en solventes orgánicos. El ácido nítrico también puede ser utilizado como un agente de exfoliación e intercalación.

Se han reportado también los metalocomplejos de grafeno, porejemplo los derutenio $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}-1/2\text{HSB})](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}-\text{HSB})](\text{PF}_6)_2$ (Figura 7a,b) y paladio $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{tetra-peri} - (\text{tert-butil-benzo}) - \text{di-peri}(\text{pirimidino})\text{-coroneno})](\text{PF}_6)$ (Figura 7c).

La oxidación del grafito produce el óxido de grafito (GO, Figura 8-9), que es dispersable en agua como plateletas individuales. Después de depositarlas sobre los sustratos Si/SiO_2 , su reducción química produce láminas de grafeno.

El grafeno se obtiene también por ablación láser por pulsos en alto vacío ($\sim 10^{-5}$ Pa) o en helio (~ 10 Pa). Se han estudiado reacciones entre el grafeno y tales sustancias

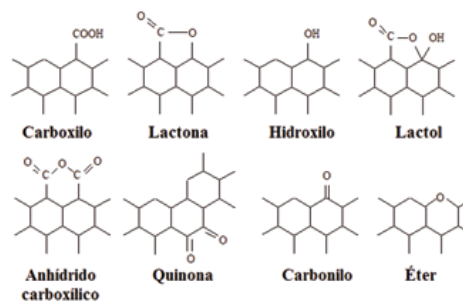


Figura 6. Grupos superficiales a base de oxígeno sobre el grafito

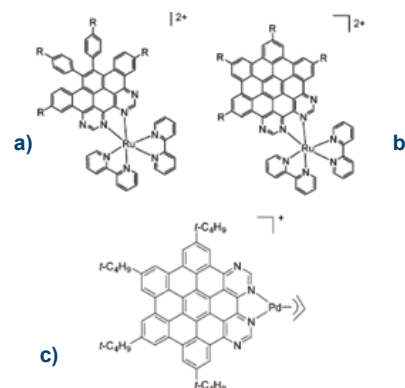


Figura 7. Complejos de a,b) rutenio y c) paladio con grafeno

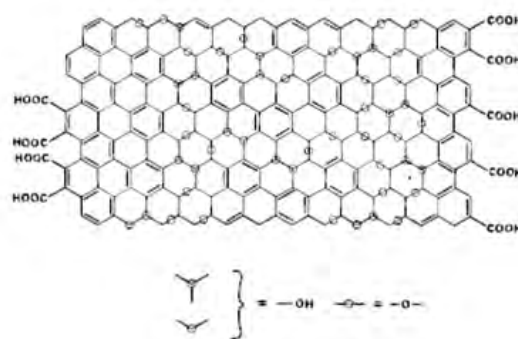


Figura 8. Modelo estructural del GO

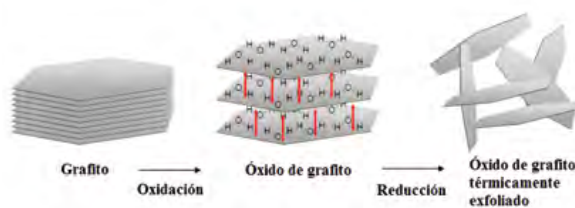


Figura 9. Formación y exfoliación del GO

como moléculas inorgánicas simples (H_2 , O_2 , O_3 , CO_2 , H_2O , etc.), metales (Pb, Pd y cúmulos de Pt_{13} ó Au_{13}) ácido sulfúrico y compuestos con grupos arílicos, etc.

Entre otras aplicaciones encontradas para el grafeno, se reporta su uso en la preparación de nanotubos de carbono, nanocúmulos-compósitos Ni-C ó Fe-C, así como los nanotubos de C-BN. A base del grafeno se conocen nanocompósitos y películas finas (**papel del óxido de grafeno**), partes de transistores, nanodispositivos, celdas solares, sensores químicos y almacenamientos de hidrógeno.

Fullerenos

Pocas veces a lo largo de la historia actual de la química, una investigación ha dado lugar de forma inesperada al descubrimiento de una familia de moléculas tan excepcional como es la de los fullerenos [3,4], que constituye una nueva forma alotrópica (estructura en la que se puede encontrar una especie) del carbono, además de grafito y diamante, y posee unas propiedades excepcionales. Particularmente destaca la geometría

tridimensional altamente simétrica de estas moléculas. En concreto, la más pequeña y representativa de ellas, el fullereno C_{60} , posee una geometría idéntica a la de un balón de fútbol. Las sorprendentes propiedades de estos compuestos les han valido a sus descubridores, Harold Kroto, Richard E. Smalley y Robert F. Curl la obtención del premio Nobel de química de 1996. Las aplicaciones potenciales de estas moléculas pueden suponer una auténtica revolución en el mundo de la ciencia.

Los fullerenos se obtuvieron por primera vez de forma casual al irradiar una superficie de grafito con un láser. Cuando el vapor resultante se mezcló mediante una corriente de helio, se formó un residuo cristalizado cuyo estudio reveló la existencia de moléculas formadas por sesenta átomos de carbono. Como se dedujo en un principio, estas moléculas tenían una geometría semejante a la de la cúpula geodésica diseñada por el arquitecto Buckminster Fuller, con motivo de la exposición universal de 1967. Por ello, se conoce a esta familia de moléculas como fullerenos.

Generalmente, los fullerenos se preparan mediante vaporización de grafito y posterior extracción con disolventes orgánicos. Para separar en las diferentes moléculas de fullereno (C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , etc., **Figura 10**) se emplearon técnicas cromatográficas. De todos los fullerenos, el ya mencionado C_{60} es el más representativo. En la naturaleza se presenta como un sólido negro de densidad $1,68 \text{ g/cm}^3$. Las moléculas de fullereno permanecen unidas por débiles fuerzas intermoleculares, por lo que poseen libertad de movimiento. A consecuencia de ello, el cristal es plástico a temperatura ambiente.

La estructura del C_{60} es similar a la de una pelota de fútbol (de ahí el nombre de futbolanos o buckybolos como también se les conoce); es decir, tiene forma de un icosaedro truncado con 60 vértices, en cada uno de los cuales se encuentra un carbono. Tiene 32 caras, de las cuales 12 son pentágonos y las 20 restantes son hexágonos (**Figura 11**); además, cada pentágono está rodeado de cinco hexágonos, de forma que dos pentágonos no pueden ser adyacentes entre sí, pero los seis enlaces de cada hexágono están fusionados alternadamente a tres pentágonos y tres hexágonos.

Los fullerenos son solubles en ciertos disolventes orgánicos e insolubles en disolventes polares o con enlaces de hidrógeno (agua). Estas propiedades de solubilidad condicionan decisivamente la química de los fullerenos, que es muy rica y variada y se basa fundamentalmente en reacciones de adición (incorporación de átomos o grupos de átomos a la estructura). Así, los fullerenos pueden

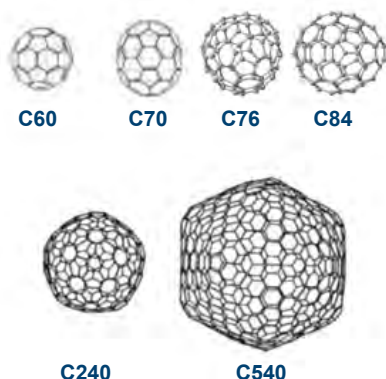


Figura 10. Algunos fullerenos

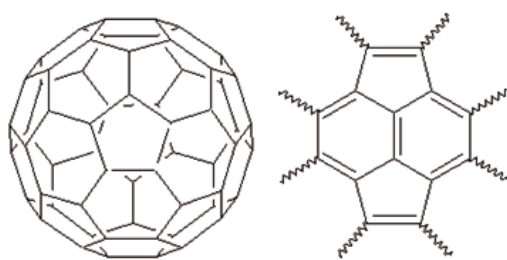


Figura 11. Estructura de C_{60}

adicionar hidrógeno, halógenos, oxígeno, metales, radicales. Asimismo, se pueden ciclar y polimerizar, así como formar complejos huésped-anfitrión con metales de transición. Por otra parte, pueden verificar reacciones de transferencia electrónica. Existen muchos derivados de fullerenos, en particular los pyrrolidino[3',4':1,2] [60]fullerenos (en inglés), más comunes como fulleropirrolidinas (**Figuras 12 y 13**) que tienen muchas aplicaciones útiles en medicina, obtención de materiales, celdas solares, etc.

La ciencia de los materiales ha mostrado, desde su descubrimiento, un gran interés por las posibilidades de los fullerenos, dadas sus múltiples propiedades y la alta procesabilidad que presentan. Siguiendo estas líneas se han obtenido polímeros electroactivos (dando reacciones de transferencia electrónica) y polímeros con propiedades de limitadores ópticos (trascendental en el campo de los láseres para evitar el deterioro de los materiales). Se espera asimismo obtener materiales muy adecuados para el recubrimiento de superficies, dispositivos fotoconductores y creación de nuevas redes moleculares. El campo de la biomedicina también se ha visto beneficiado por la aparición de los fullerenos. Destaca sin duda el estudio de las propiedades de ciertos derivados organometálicos de los fullerenos solubles en agua, que han mostrado una actividad significativa contra los virus de inmunodeficiencia que provocan la enfermedad del SIDA, VIH-1 y VIH-2. También se baraja actualmente la posibilidad de incorporar fullereno en los procesos de fototerapia, que permitirían la destrucción de sistemas biológicos dañinos para los seres humanos.

Nanotubos

Actualmente, es prácticamente desconocido que en el año 1952 *Radushkevich et al* publicaron [5] en la revista *Russ. J. Phys. Chem.* las imágenes claras de tubos de carbono con el diámetro de 50 nm (**Figura 14**). Posteriormente, los resultados de *Oberlin et al* mostraron claramente las fibras vacías de carbono del tipo **monocapa (single-wall)** con diámetros a nanoescala obtenidas vía la técnica de crecimiento desde la fase vapor. Ya en 2003, *Dresselhaus et al* confirmó estos datos como nanotubo de monocapa, según la terminología moderna. En 1982 se presentaron resultados de caracterización química y estructural de las nanopartículas de carbono, producidas vía disproporciónación termocatalítica del monóxido de carbono. Así fueron las investigaciones olvidadas acerca de los primeros pasos de estudio del nanomundo de carbono.

A partir del descubrimiento formal de los CNTs en 1991, se ha reportado un gran número de sus

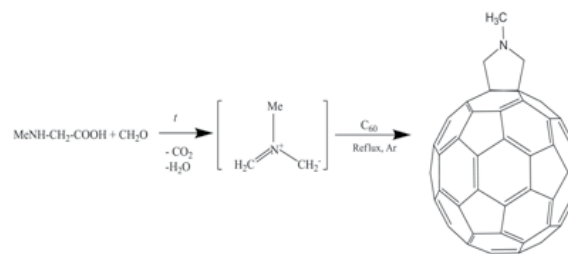


Figura 12. Obtención de N-etilfulleropirrolidina

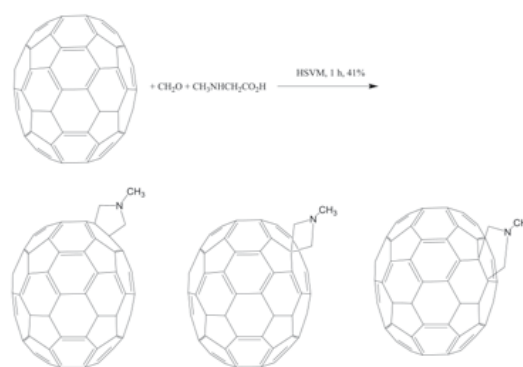


Figura 13. Fulleropirrolidinas de C₇₀



Figura 14. Primeros nanotubos de carbono descubiertos en 1952

aplicaciones en pantallas de color, transistores y computadoras moleculares. Estas aplicaciones son altamente dependientes de las propiedades de los CNTs, las cuales dependen de arreglo atómico y estructura, por ejemplo el ángulo quiral, diámetro o presencia de defectos. Recientemente, se han desarrollado nuevas estrategias para modificar propiedades físicas y químicas de los CNTs vía la modificación superficial con especies orgánicas, inorgánicas y biológicas.

Estudios estructurales de nanotubos de carbono continúan ser importantes debido a una variedad de aplicaciones de estos nanomateriales. Se sabe que su geometría y mayor parte de propiedades dependen del diámetro y ángulo quiral. Estos dos parámetros resultan completamente definidos por dos índices de *Hamada* (n,m). Existen dos tipos de nanotubos cuyas formas principales se presentan en la **Figura 15**.

- Nanotubos de monocapa {single-walled nanotubes (SWNT's)} y
- Nanotubos de multi-capa {multiwalled nanotubes (MWNT's)}.

Un nanotubo de carbono [6,7] puede ser examinado como una hoja de grafito, enrollado a nanoescala en una forma tubular (SWNT) o con los tubos adicionales de grafito, los cuales se encuentran alrededor del SWNT (o sea MWNT). Ya que la hoja de grafito puede ser enrollada variando grados de envoltura a lo largo de su longitud, los nanotubos de carbono pueden tener una

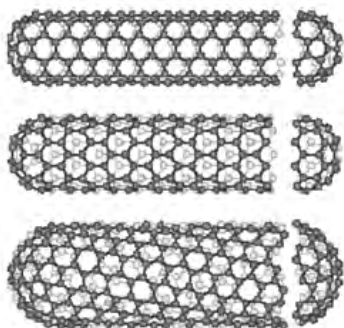


Figura 15. Clasificación de los nanotubos de carbono: sillón, zigzag y helicoidal o quiral insertado arriba y abajo

variedad de estructuras quirales. Dependiendo de su diámetro y ángulo quiral de ordenamiento de anillos de grafito en las paredes (capas), los CNTs han demostrado las propiedades inusuales electrónicas, magnéticas, térmicas y mecánicas. En general, las propiedades de los nanotubos dependen principalmente de los siguientes factores:

- el número de capas concéntricas que posee
- la manera en que es enrollado
- el diámetro del nanotubo

Propiedades Electrónicas:

- Transportan bien la corriente eléctrica
- Pueden actuar con característica metálica, semiconductora o también superconductora

Propiedades Mecánicas:

- Uno de los materiales más duros conocidos
- Presenta una altísima resistencia mecánica
- Alta flexibilidad

Propiedades Elásticas:

- Por su geometría, podría esperarse que los nanotubos sean duros en la dirección del eje, pero por el contrario son flexibles a deformaciones perpendiculares al eje.
- La curvatura causa aumento de la energía: los nanotubos son menos estables que el grafito, y cuanto menor es el diámetro menor es la estabilidad.
- Para grandes deformaciones radiales, los nanotubos pueden ser inestables. Esto ocurre principalmente para nanotubos de gran diámetro.

Propiedades Térmicas:

- Presenta alta conductividad térmica en la dirección del eje del nanotubo.

De las propiedades únicas de los CNTs siguen sus muchas aplicaciones. Son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica, y por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales y formación de compósitos de bajo peso, alta resistencia a la tracción y enorme elasticidad. Electrónicamente,

se ha comprobado que los nanotubos se comportan como hilos cuánticos ideales monodimensionales con comportamiento aislante, semiconductor o metálico dependiendo de los parámetros geométricos de los tubos. Otra más de sus interesantes propiedades es su alta capacidad de emisión de electrones. En este campo, su interés radica en que sean capaces de emitir electrones a 0.11 eV de energía mientras que los mejores emisores de electrones utilizados en la actualidad emiten en un rango entre 0.6 y 0.3 eV. Además del estrecho rango de emisión de energía, los CNTs presentan otras ventajas respecto a los cristales líquidos utilizados en las pantallas planas como: amplio ángulo de visión, capacidad de trabajar en condiciones extremas de temperatura y brillo suficiente para poder ver las imágenes a la luz del sol.

Otra de sus aplicaciones como emisores de electrones es su utilización en la fabricación de fuentes de electrones para microscopios electrónicos. En el campo de la energía, los CNTs pueden ser usados para la preparación de electrodos para supercondensadores y baterías de litio, para el almacenamiento de hidrógeno y como soporte de catalizadores de platino en pilas de combustible. En aplicaciones biomédicas están siendo utilizados en sistemas de reconocimiento molecular, como biosensores y para la fabricación de músculos artificiales. Otra de las aplicaciones de los CNTs es para la producción de materiales de alto valor añadido, con propiedades estructurales y funcionales mejoradas. Hace poco tiempo fue reportada la creación de la lámpara más pequeña en el mundo (su longitud es de 1.4 nm y espesor de 13 nm) a base de un nanotubo de carbono, con los topes del cual se conectan los electrodos de paladio y oro. El nanotubo está insertado en una base de silicio; toda la construcción se encuentra en vacío. Al pasar la corriente, el nanotubo se calienta y comienza a emitir fotones que se pueden ver directamente sin microscopio, ya que los seres humanos son capaces de distinguir cuantos separados de luz.

Una aplicación muy interesante es la obtención de nuevos materiales-compósitos para los aviones al coserlos con uso de nanotubos de carbono. La función de nanotubos es conectar entre si varias capas del compósito (**Figura 16**). El material obtenido es mucho más duro a comparación con sus análogos, obtenidos sin uso de nanotubos. El tamaño de nanotubos es pequeño que las fibras del compósito, por eso la estructura sigue siendo dura, y la matriz en total es más estable debido a la presencia de nanotubos.

Trabajando con los CNTs, hay que saber que son tóxicos. Su toxicidad se puede disminuir funcionalizando los CNTs con varios grupos orgánicos [8].

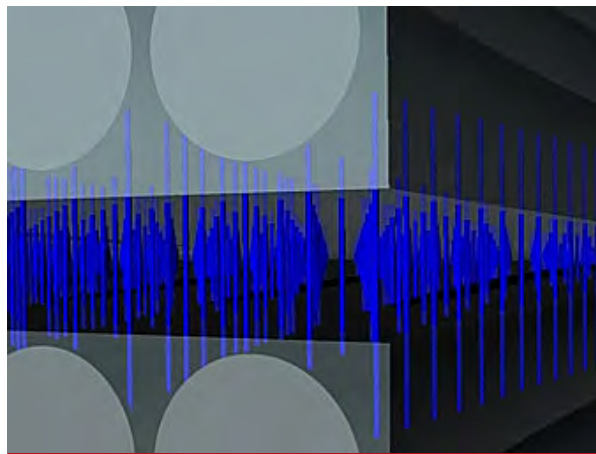


Figura 16. Esquema del compósito: las líneas azules son nanotubos, los cilindros grises son las fibras

Referencias

- [1] Geim, A.K and Novoselov, K.S.. The rise of graphene. *Nature materials*. Vol. 6, Nu. 3, pp. 183-191. 2007.
- [2] Gogotsi, Y. (Edit.). *Carbon Nanomaterials*. CRC Press. P. 344. 2006.
- [3] Langa, F. and Nierengarten, J.F. (Edits). *Fullerenes: Principles and Applications*. Royal Society of Chemistry. P.300. 2007.
- [4] Petrukhina, M.A. and Scott, L.T. *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry*. Wiley. P.440. 2011.
- [5] Radushkevich, L.V. and Lukianovich, V.M. "About carbon structure, formed by thermal decomposition of carbon monoxide at iron contact". *Zhurn. Fiz. Khim.* (Traducción al Inglés como *Russ. J. Phys. Chem.*), Vol. XXVI, Nu.1, pp.88-95. 1952.
- [6] Mishra, A.K. *Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties* (Nanotechnology Science and Technology). Nova Science. P.413. 2013.
- [7] Tanaka, K. and Iijima, S. *Carbon Nanotubes and Graphene*, Second Edition. Elsevier Science. P.432. 2013.
- [8] Kharisov, B.I., Kharissova, O.V., Leija Gitierrez, H. and Ortiz Méndez, U. "Recent advances on the soluble carbon nanotubes". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 48, Nu. 2, pp.572-590. 2009.

Datos del Autor:

Oxana Vasilievna Kharissova

Graduada en la Universidad Estatal de Moscú, Rusia en 1994 (Maestría en Crecimiento de Cristales) y en la FIME-UANL en 2001 (Doctorado en Materiales). Actualmente trabaja en la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la UANL como Profesora Investigadora. Tiene SNI II y cuenta con 62 artículos en revistas indexadas, 3 libros, 15 capítulos de libros, 4 patentes y tiene 184 citas.

Dirección del autor: FCFM-UANL, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. 66450, México.

Email: okhariss@mail.ru